

## PCT

**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM**  
Internationales Büro

**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> : <b>C04B 35/00</b>		<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 94/07808</b> (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>14. April 1994 (14.04.94)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP93/02584</b> (22) Internationales Anmeldedatum: <b>23. September 1993 (23.09.93)</b> (30) Prioritätsdaten: <b>P 42 33 518.3</b> <b>6. Oktober 1992 (06.10.92)</b> <b>DE</b> (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>HO- ECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brü- ningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).</b> (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : <b>HESSEL, Friedrich [DE/ DE]; Raiffeisenstrasse 18, D-55124 Mainz (DE). STÜR- MER, Ute [DE/DE]; Bahnhofstrasse 72, D-65795 Hat- tersheim am Main (DE). ROOSEN, Andreas [DE/DE]; Rossertstrasse 6, D-65719 Hofheim am Taunus (DE). THEVISSEN, Joseph [DE/DE]; Rheinblickstrasse 6, D- 65187 Wiesbaden (DE). RINNO, Helmut [DE/DE]; Goethestrasse 38, D-65719 Hofheim am Taunus (DE).</b>		(81) Bestimmungsstaaten: <b>JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b>  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: <b>AQUEOUS CASTING COMPOUND FOR PRODUCING GREEN CERAMIC FILMS AND CERAMIC MOULDINGS PRODUCED THEREFROM</b> (54) Bezeichnung: <b>WÄSSRIGE GIESSMASSE ZUR HERSTELLUNG VON GRÜNEN KERAMIKFOLIEN UND DAR- AUS HERGESTELLTE KERAMIKFORMTEILE</b> (57) Abstract <p>The invention relates to a casting compound containing ceramic powder, binders and a dispersing agent suitable for produ- cing green ceramic films by the film casting process. Its dispersing agent is essentially water and the binder is an emulsion copo- lymer made up of 95 to 75 wt.% acrylic or methacrylic acid esters and 5 to 25 wt.% <math>\alpha,\beta</math> ethylenically unsaturated carboxylic acids in a proportion of 2.0 to 10 wt.% in relation to the total weight of the casting compound. Said emulsion copolymer is according to the invention in the form of microbeads with an average particle size, expressed in average weight <math>d_w</math>, in the range of 75 to 150 nm.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft eine Gießmasse enthaltend keramisches Pulver, Bindemittel und Dispersionsmedium, die sich dazu eignet um nach dem Foliengießverfahren grüne Keramikfolien herzustellen. Sie enthält als Dispersionsmedium im wesentlichen Wasser und als Bindemittel ein Emulsionscopolymerisat, das zu 95 bis 75 Gew.-% aus Estern der Acryl- und/oder Methacrylsäu- re und zu 5 bis 25 Gew.-% aus <math>\alpha,\beta</math>-ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren aufgebaut ist, in einer Menge von 2,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gießmasse. Das besagte Emulsionscopolymerisat liegt erfindungsgemäß in Form von Mi- krosphären mit einer mittleren Teilchengröße, ausgedrückt als Gewichtsmittel <math>d_w</math>, im Bereich von 75 bis 150 nm vor.</p>			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakische Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

## **Beschreibung**

**Wäßrige Gießmasse zur Herstellung von grünen Keramikfolien und daraus hergestellte Keramikformteile**

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Gießmasse enthaltend keramisches Pulver, Bindemittel und Dispersionsmedium, die sich dazu eignet um nach dem Foliengießverfahren grüne Keramikfolien herzustellen.

Das Foliengießverfahren sieht im wesentlichen die Dispergierung von feinem Pulver in einem Dispersionsmedium vor, wobei gleichzeitig zweckmäßigerweise außerdem noch Bindemittel und Plastifizierungsmittel zugesetzt werden. Die so gebildete Gießmasse wird auf eine sich bewegende Trägersoberfläche gegossen und bildet dort eine Schicht mit möglichst gleichmäßiger Schichtdicke. Nach dem Verdampfen des Dispersionsmediums wird eine mehr oder minder flexible Folie erhalten, die durch Schneiden, Stanzen, Prägen oder Stapeln zu grünen Formteilen weiterverarbeitet werden kann, die Formteile werden dann anschließend einem Sinterprozess unterworfen. Zur Aufbereitung von keramischen Gießmassen für die Formgebung durch das Foliengießverfahren werden üblicherweise organische Lösemittel oder Lösemittelgemische als Dispersionsmedium eingesetzt. Organische Lösemittel wie Trichlorethylen, Toluol, MEK, Ethanol oder Methanol sind aber entweder leicht brennbar oder ihr massenhafter Einsatz ist teilweise aus gesundheitlichen Gründen bedenklich.

Um die Produktionsbedingungen und Produktionssicherheit in den Herstellungsbetrieben zu verbessern, sucht man schon lange nach geeigneten Möglichkeiten, die organischen Dispersionsmedien solcher Gießmassen durch Wasser völlig oder wenigstens teilweise zu substituieren.

Die japanischen Patentpublikationen 180 955/1985 und 180 956/1985 beschreiben zwar schon wäßrige Gießschlicker, die dort beschrieben Zusammensetzungen lassen aber mitunter noch zu wünschen übrig, was ihre Verarbeitbarkeit und ihre Recyclierbarkeit betrifft.

Aufgabe der Erfindung war es, eine Gießmasse auf Wasserbasis zu schaffen, die eine gute Wasserverarbeitbarkeit besitzt, d.h. die bei ihrer Herstellung nicht zu Agglomeration neigt und auch mit den Misch- und Gießaggregaten keine störenden Verklebungen bildet, und die gleichzeitig gewährleistet, daß die daraus gebildete Grünfolie eine zufriedenstellende Lager- und Weiterverarbeitungsfähigkeit besitzt, d.h. es darf während des Lagerns und des Transportes im Betrieb zu den Weiterverarbeitungsaggregaten keinesfalls zu Versprödungserscheinungen und Rißbildungen in der grünen Folie kommen. Darüber hinaus muß immer gewährleistet sein, daß die aus der Gießmasse gebildete Grünfolie eine ausreichende Redispergierbarkeit besitzt, um das Verschnittmaterial als Recyclat wieder zu dem Herstellungsprozess der Grünfolie zurückzuführen und so eine wirtschaftliche Produktion von keramischen Formteilen aufrechtzuerhalten.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Gießmasse der eingangs genannten Gattung, deren Kennzeichenmerkmal darin zu sehen ist, daß sie als Dispersionsmedium im wesentlichen Wasser enthält und daß sie als Bindemittel ein Emulsionscopolymerisat, das zu 95 bis 75 Gew.-% aus Estern der Acryl- und/oder Methacrylsäure und zu 5 bis 25 Gew.-% aus  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren aufgebaut ist, in einer Menge von 2,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gießmasse, enthält, wobei das Emulsionscopolymerisat in Form von Mikrosphären mit einer mittleren Teilchengröße, ausgedrückt als Gewichtsmittel  $d_w$ , im Bereich von 75 bis 150 nm vorliegt.

Als Ester der Acryl- oder Methacrylsäure sind insbesondere Methyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat,

Glycidyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, (Meth)acrylamid, N-Methylol(meth)acrylamid und (Meth)acrylnitril zu nennen, während als  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren neben Acrylsäure und Methacrylsäure auch noch Crotonsäure, Maleinsäure, Itakonsäure oder deren Halbestere in Frage kommen können.

Vorzugsweise soll die Teilchengrößenverteilung der Mikrosphären des Emulsionscopolymerisates eng sein, insbesondere soll der Quotient aus der gewichtsmittleren Teilchengröße  $d_w$  und der zahlenmittleren Teilchengröße  $d_n$  einen Wert von kleiner 1,3 ergeben. Die Teilchengrößenverteilung  $d_w/d_n$  ist eine Maßzahl zur Beurteilung der Einheitlichkeit von Dispersionspartikeln. Sie ist definiert als der Quotient aus dem Gewichtsmittel der Teilchendurchmesser  $d_w$  und ihrem Zahlenmittel  $d_n$ . Wenn die Teilchen völlig einheitlich sind kann der Quotient den Wert 1 annehmen, Uneinheitlichkeiten ergeben Zahlenwerte größer als 1 (vergl. U.E.Woods et al., Journal of paint technology, Vol. 40, Nr. 527 (1968), Seite 545). Die Messung der Teilchengröße kann nach bekannten Methoden erfolgen, beispielsweise elektronenmikroskopisch (S.H.Maron et al., Journal of applied Physics Vol. 23, (1952), S. 900).

Vorzugsweise sollen die als Bindemittel geeigneten Emulsionscopolymerisate eine Glasatemperatur  $T_g$  im Bereich von -10 bis +10 °C aufweisen. Ihre minimale Filmbildetemperatur (MFT) soll zwischen 0 und 5 °C liegen. Der Säuregehalt der Emulsionscopolymerisate liegt bevorzugt zwischen 15 und 25 mol%.

Das für die erfindungsgemäße Gießmasse geeignete Bindemittel kann zusätzlich zu dem Emulsionscopolymerisat noch weitere wasserlösliche Binder bis zu einer Maximalmenge von 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gießmasse, enthalten. Wasserlösliche Binder können sowohl ionische Polymere wie Polyacryl/methacrylsäuresalze, Copolymere wie Polyacryl/methacrylEster/säure-Gemische, Cellulosederivate oder ähnliche und nicht-ionische Produkte wie Polyvinylalkohol, Polyacrylamid oder Celluloseether enthalten.

Damit ein Bindemittel für den Foliengießprozeß geeignet ist, sind viele verschiedene Anforderungen in Kombination zu erfüllen. Aus den teilweise widersprüchlichen Anforderungen ergeben sich kritische Faktoren für die Zusammensetzung einer konkreten Rezeptur zum Foliengießen auf Wasserbasis. Eine gute Löslichkeit des Bindemittels hat eine gute Redispergierbarkeit zur Folge, was aber gleichzeitig eine hohe Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Grünfolie zur Folge hat und deshalb die physikalischen Eigenschaften der Grünfolie, insbesondere das Lagerverhalten, negativ beeinflussen kann. Wird hingegen ein Bindemittel mit einer niedrigen Feuchtigkeitsempfindlichkeit ausgewählt, können ernste Probleme beim Redispergieren von Verschnittmaterial daraus resultieren und die Produktion verschiebt sich hin zu Unwirtschaftlichkeit. Ein hoher Feststoffgehalt in der Gießmasse ist wichtig für das Erreichen einer hohen Gründichte, aber ein hoher Feststoffgehalt führt zwangsläufig auch zu Viskositäts- und Verarbeitungsproblemen. Eine höhere Trocknungstemperatur kann sich nachteilig auf das Redispergierverhalten auswirken. Zur Wiederaufbereitung von Folienverschnitt muß eine gute Redispergierbarkeit der Grünfolien gegeben sein.

Um eine gießfähige Rezeptur der Masse zu gewährleisten soll das Bindemittel vorzugsweise in einer Menge von 3,0 bis 6,0 Gew.-% enthalten sein.

Als Plastifizierungsmittel können in der erfindungsgemäßen Gießmasse weiterhin Glycerin, Mono- oder Diethylenglykol oder Polyethylenglykol enthalten sein, wobei die genannten Plastifizierungsmittel in einer Menge von 0 bis 2,0 Gew.-% in der Gießmasse enthalten sind, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gießmasse.

Als keramische Materialien, die sich für die erfindungsgemäße Gießmasse eignen kommen Metalloxide oder -nichtoxide in Betracht, die üblicherweise in der Produktion keramischer Formteile für technische Anwendungen eine Rolle spielen. Die keramischen Pulver können sowohl alleine wie auch in Mischungen eingesetzt werden. Besonders typische Keramikpulver umfassen die Oxide, Carbide, Nitride, Boride und Sulfide von Lithium, Kalium Beryllium, Magnesium,

Bor, Aluminium, Silizium, Kupfer, Kalzium, Strontium, Barium, Zink, Cadmium, Gallium, Indium, Titan, Zirkon, Wismut oder Mangan. Die genannten keramischen Pulver können erfindungsgemäß in der Gießmasse in Mengen von 70 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise von 75 bis 80 Gew.-%, enthalten sein, bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht der Gießmasse.

Das Dispersionsmedium für die erfindungsgemäße Gießmasse ist im wesentlichen Wasser und wird in einer Menge im Bereich von 15 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gießmasse, eingesetzt. Als Entschäumer können dem Dispersionsmedium kleinere Mengen an Alkohol, höherwertigem Alkohol oder an Silikonen zugesetzt sein, wobei unter kleineren Mengen erfindungsgemäß bis zu 0,5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Gießmasse, verstanden werden sollen.

Zur Stabilisierung der keramischen Pulverteilchen in Lösung wird ein Dispergiermittel zugesetzt, um eine Sedimentation zu verhindern. Als Dispergiermittel können Salze von  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, ionische und nichtionische Tenside oder Carbonsäuregemische eingesetzt werden.

Für eine produktionsgerechte Verarbeitbarkeit von keramischen Gießmassen für das Foliengießen müssen verschiedene Anforderungen erfüllt sein:

- wasserverarbeitbar
- hoher Feststoffgehalt keramischer Pulver im Schlicker
- gute Verarbeitbarkeit (Viskosität von 1500 mPa·s bis 15000 mPa·s, besonders 1500 mPa·s bis 5000 mPa·s; Lagerfähigkeit des Schlickers > 3 Tage)
- hohe Gießgeschwindigkeit / gutes Trocknungsverhalten
- Ablöseverhalten von der Gießunterlage
- mechanische Eigenschaften / Flexibilität
- Lagerfähigkeit der Grünfolie (geringe H<sub>2</sub>O-Aufnahme)

- Redispergierbarkeit der Grünfolie
- Ausbrennverhalten der organischen Additive.

Überraschend wurde gefunden, daß die erfindungsgemäße Gießmasse besondere Vorteile beim Erreichen einer gleichmäßigen Folienoberfläche bietet. Außerdem zeigte sich, daß ein im Vergleich zu Literaturangaben niedriger  $H_2O$ -Gehalt der erfindungsgemäßen Gießmasse möglich ist, woraus gleichzeitig ein hoher Feststoffgehalt resultiert, und daß trotzdem eine gut verarbeitbare Masse erhalten werden kann. Die erfindungsgemäße Gießmasse ergibt keramische Folien mit einer hohen Gründichte und damit niedriger Sinterschwindung.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen noch näher erläutert werden, ohne aber auf die konkret dargestellten Ausführungsformen beschränkt zu sein.

#### Beispiel 1

In einem Reaktionsbehälter mit Rührer werden 410 Volumenteile Wasser mit 7,5 Gew.-Teilen Emulgator (erhältlich bei der Hoechst AG unter der Bezeichnung <sup>®</sup> Hostapal BV 50%ig = Schwefelsäurehalbester eines ethoxylierten Alkylphenols) unter intensivem Rühren auf eine Temperatur von 83 °C erhitzt. Dann werden 30 Gew.-Teile einer Monomeremulsion zusammen mit 0,28 Gew.-Teilen Ammoniumpersulfat in den Reaktionsbehälter eingelassen und über eine Zeitspanne von 15 Minuten vorpolymerisiert. Die Monomeremulsion setzt sich zusammen aus 360 Gew.-Teilen Wasser, 15 Gew.-Teile <sup>®</sup> Hostapal BV 50%ig, 33,7 Gew.-Teile Acrylsäure, 41,2 Gew.-Teile Methacrylsäure, 2,7 Gew.-Teile Ammoniumpersulfat, 487 Gew.-Teile Butylacrylat und 262 Gew.-Teile Methylmethacrylat. Nach der Vorpolymerisationszeit wird der restliche Anteil an Monomeremulsion langsam über eine Zeitspanne von 3,5 Stunden zugeführt. Wenn der ganze Reaktionsansatz vereinigt ist, läßt man über eine weitere Zeitspanne von 2,5 Stunden bei einer Temperatur von 83 °C nachreagieren,



dann wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Ergebnis ist in Emulsionscopolymersiat aus Methylmethacrylat, Butylacrylat und Methacrylsäure/Acrylsäure im Gewichtsverhältnis 35 : 65 : 10 und mit einer gewichtsmittleren Teilchengröße von 120 nm und einer Teilchengrößenverteilung  $d_w/d_n$  von 1,18.

**Schlickerzubereitung:**

In einer 5 l Kugelmühle werden 587,5 g Wasser, 60 g Dispergiermittel (Ammoniumpolyacrylat, z.B. <sup>®</sup> Dolapix CA, Hersteller Zschimmer und Schwarz, 25%ig) mit 1950 g  $Al_2O_3$  versetzt und 3900 g Mahlkörper vordispersiert. Nach 2 bis 4 h werden 1950 g  $Al_2O_3$ , 350 g des Dispersionsbinders (Feststoffgehalt 50%) und 37,5 g eines Weichmachers (z.B. PEG 400 oder PEG 600, Hersteller Hoechst AG) zugefügt und 24 h auf einem Rollenbock aufbereitet. Vor der Entleerung der Mühle wird ein Entschäumer zugesetzt und weitere 15 min aufgerollt. Der erhaltene Schlicker wird im Vakuum von Luftblasen befreit. Zur Charakterisierung des Schlickers wird die Viskosität mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters (<sup>®</sup> Haake RV 50, Fa. Haake) bestimmt. Der Schlicker wird auf einer Laborfoliengießanlage vergossen, in einem Trocknungskanal mit vorgewärmter Luft bis 90°C im Gegenstromprinzip getrocknet. Die erhaltene Grünfolie (0,8 mm dick) wird durch die Gründichte charakterisiert. Dazu werden aus der Folie 3 Probestücke ausgestanzt, exakt vermessen und gewogen und die Gründichte so geometrisch bestimmt.

Die Oberfläche der Folie kann durch Betrachten im Gegenlicht charakterisiert werden. Stippen oder Löcher können gut erkannt werden.

Aus der erhaltenen Grünfolie werden mehrere Probestücke ausgestanzt, vermessen und bei 1600°C zu einem dichten Körper gesintert. Die Sinterschwindung wird durch Ausmessen der erhaltenen Keramikteile bestimmt.

## 8

Zum Testen der Recyclingeigenschaften wird ein Stück Grünfolie mit der Menge Wasser aus dem ursprünglichen Schlickeransatz versetzt und in einem Mörser zerrieben. Nach 3 min wird der erhaltene Schlicker ausgegossen. Wenn eine klumpenfreie Folie mit vergleichbarer Flexibilität zur Ausgangsfolie entsteht, ist die Recyclingfähigkeit gegeben. Entsteht eine klumpige oder brüchige Folie, ist die Recyclingfähigkeit nicht gegeben.

Ergebnis: Nach Beispiel 1 wurde eine Grünfolie erhalten, die eine Gründichte von  $2,40 \text{ g/cm}^3$  besaß. Die Grünfolie war frei von Stippen und ließ sich einwandfrei recyceln. Die Sinterschwindung betrug 19,5 %.

#### Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Wie in Beispiel 1 wurde ein Emulsionscopolymerisat hergestellt, das die gleichen Monomereinheiten wie in Beispiel 1 enthielt, aber in einem Gewichtsverhältnis von 50 : 50 : 3. Die mit diesem Emulsionscopolymerisat im Anhang an Beispiel 1 hergestellte Grünfolie zeigte eine stippige Oberfläche und war nicht recycelbar.

#### Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Wie in Beispiel 1 wurde ein Emulsionscopolymerisat gleicher Zusammensetzung hergestellt, das aber eine gewichtsmittlere Teilchengröße von 200 nm besaß. Der mit diesem Emulsionscopolymerisat im Anhang an Beispiel 1 hergestellte Schlicker zeigte eine hohe Neigung zur Dilatanz, das bedeutet zunehmende Viskosität bei zunehmender Scherung; deshalb konnte dieser Schlicker nicht weiterverarbeitet werden.

**Patentansprüche:**

1. Gießmasse enthaltend keramisches Pulver, Bindemittel und Dispersionsmedium, die sich dazu eignet um nach dem Foliengießverfahren grüne Keramikfolien herzustellen, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Dispersionsmedium im wesentlichen Wasser enthält und daß sie als Bindemittel ein Emulsionscopolymerisat, das zu 95 bis 75 Gew.-% aus Estern der Acryl- und/oder Methacrylsäure und zu 5 bis 25 Gew.-% aus  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren aufgebaut ist, in einer Menge von 2,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gießmasse, enthält, wobei das Emulsionscopolymerisat in Form von Mikrosphären mit einer mittleren Teilchengröße, ausgedrückt als Gewichtsmittel  $d_w$ , im Bereich von 75 bis 150 nm vorliegt.
2. Gießmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Ester der Acryl- oder Methacrylsäure Methyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, (Meth)acrylamid, N-Methylol(meth)acrylamid oder (Meth)acrylnitril enthält, und daß sie als  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren neben Acrylsäure und Methacrylsäure auch noch Crotonsäure, Maleinsäure Itakonsäure oder deren Halbestere enthält.
3. Gießmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengrößenverteilung des Emulsionspolymerisats eng ist, wobei der Quotient aus der gewichtsmittleren Teilchengröße  $d_w$  und der zahlenmittleren Teilchengröße  $d_n$  einen Wert von kleiner 1,3 ergibt.
4. Gießmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulsionscopolymerisat eine Glasatemperatur  $T_g$  im Bereich von -10 bis +10 °C aufweist, daß seine minimale Filmbildetemperatur (MFT) zwischen 0 und 5

°C liegt, daß s in Säuregehalt zwischen 15 und 25 mol% beträgt.

5. Gießmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Bindemittel in einer Menge von 3,0 bis 6,0 Gew.-% enthält.

6. Gießmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Glycerin, Mono- oder Diethylenglykol oder Polyethylenglykol als Plastifizierungsmittel in einer Menge von 0 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gießmasse, enthält.

7. Gießmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als keramisches Pulver Metalloxide oder -nichtoxide wie Karbide, Nitride, Boride und Sulfide von Lithium, Kalium Beryllium, Magnesium, Bor, Aluminium, Silizium, Kupfer, Kalzium, Strontium, Barium, Zink, Cadmium, Gallium, Indium, Titan, Zirkon, Wismut oder Mangan oder Mischungen von diesen.

8. Gießmasse nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie das keramische Pulver in einer Menge von 70 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise von 75 bis 80 Gew.-%, enthält, bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht der Gießmasse.

9. Gießmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Dispersionsmedium im wesentlichen Wasser in einer Menge im Bereich von 15 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gießmasse, enthält.

10. Verwendung einer Gießmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Grünfolien nach dem Gießverfahren und deren Weiterverarbeitung zu keramischen Formteilen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 93/02584

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 5 C04B35/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 836 966 (I.SHIMUZU ET AL.) 6 June 1989 see column 2, line 54 - line 66; claims; examples 7-11 see column 6, line 15 - column 7, line 36 ---	1-10
A	DATABASE WPI Week 9001, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-005252 & JP,A,1 289 804 (MIZUTANI PAINT) 21 November 1989 see abstract ---	1-10
A	WO,A,88 07505 (CERAMICS PROCESS SYSTEMS) 6 October 1988 see page 7, line 23 - line 33; example 16 --- -/--	1,8



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 December 1993

Date of mailing of the international search report

12.01.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Harbron, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No  
PCT/EP 93/02584

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 373 (C-0689) 19 September 1991 & JP,A,03 150 257 (DAIICHI) 26 June 1991 see abstract ---	1,2,5-9
A	US,A,4 329 271 (M.KEMR ET AL.) 11 May 1982 see column 2, line 10 - line 20 ---	1-10
A	EP,A,0 237 273 (POLYSAR LTD.) 16 September 1987 ---	
A	EP,A,0 428 177 (BASF AG) 22 May 1991 ---	
A,P	EP,A,0 511 429 (DAIICHI) 4 November 1992 -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Appl. Application No

PCT/EP 93/02584

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4836966	06-06-89	JP-B- 4057626 JP-A- 60195053 JP-B- 4070266 JP-A- 61101451	14-09-92 03-10-85 10-11-92 20-05-86
WO-A-8807505	06-10-88	US-A- 4978643	18-12-90
US-A-4329271	11-05-82	NONE	
EP-A-0237273	16-09-87	US-A- 4968460 AU-B- 588672 AU-A- 6963287 CA-A- 1297068 DE-A- 3786019 EP-A,B 0428177 JP-A- 62275053	06-11-90 21-09-89 10-09-87 10-03-92 01-07-93 22-05-91 30-11-87
EP-A-0428177	22-05-91	US-A- 4968460 AU-B- 588672 AU-A- 6963287 CA-A- 1297068 DE-A- 3786019 EP-A,B 0237273 JP-A- 62275053	06-11-90 21-09-89 10-09-87 10-03-92 01-07-93 16-09-87 30-11-87
EP-A-0511429	04-11-92	JP-A- 3150257	26-06-91

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 93/02584

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 5 C04B35/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 5 C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,4 836 966 (I.SHIMUZU ET AL.) 6. Juni 1989 siehe Spalte 2, Zeile 54 - Zeile 66; Ansprüche; Beispiele 7-11 siehe Spalte 6, Zeile 15 - Spalte 7, Zeile 36 ---	1-10
A	DATABASE WPI Week 9001, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-005252 & JP,A,1 289 804 (MIZUTANI PAINT) 21. November 1989 siehe Zusammenfassung --- -/--	1-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Dezember 1993

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13. 01. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Harbron, J



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 93/02584

C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,88 07505 (CERAMICS PROCESS SYSTEMS) 6. Oktober 1988 siehe Seite 7, Zeile 23 - Zeile 33; Beispiel 16 ---	1,8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 373 (C-0689) 19. September 1991 & JP,A,03 150 257 (DAIICHI) 26. Juni 1991 siehe Zusammenfassung ---	1,2,5-9
A	US,A,4 329 271 (M.KEMR ET AL.) 11. Mai 1982 siehe Spalte 2, Zeile 10 - Zeile 20 ---	1-10
A	EP,A,0 237 273 (POLYSAR LTD.) 16. September 1987 ---	
A	EP,A,0 428 177 (BASF AG) 22. Mai 1991 ---	
A,P	EP,A,0 511 429 (DAIICHI) 4. November 1992 -----	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internes Aktenzeichen

PCT/EP 93/02584

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4836966	06-06-89	JP-B- 4057626	14-09-92
		JP-A- 60195053	03-10-85
		JP-B- 4070266	10-11-92
		JP-A- 61101451	20-05-86
WO-A-8807505	06-10-88	US-A- 4978643	18-12-90
US-A-4329271	11-05-82	KEINE	
EP-A-0237273	16-09-87	US-A- 4968460	06-11-90
		AU-B- 588672	21-09-89
		AU-A- 6963287	10-09-87
		CA-A- 1297068	10-03-92
		DE-A- 3786019	01-07-93
		EP-A,B 0428177	22-05-91
		JP-A- 62275053	30-11-87
EP-A-0428177	22-05-91	US-A- 4968460	06-11-90
		AU-B- 588672	21-09-89
		AU-A- 6963287	10-09-87
		CA-A- 1297068	10-03-92
		DE-A- 3786019	01-07-93
		EP-A,B 0237273	16-09-87
		JP-A- 62275053	30-11-87
EP-A-0511429	04-11-92	JP-A- 3150257	26-06-91